

(51)Int.Cl.⁶G 0 1 N 27/416
27/41
27/419

識別記号

F I

G 0 1 N 27/46

3 3 1

3 2 5 N

3 2 7 E

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 14 頁)

(21)出願番号

特願平9-130153

(22)出願日

平成9年(1997)5月20日

(71)出願人 000004064

日本得子株式会社
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72)発明者 加藤 伸秀

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
本得子株式会社内

(72)発明者 倉知 宽

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
本得子株式会社内

(72)発明者 宮下 武也

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
本得子株式会社内

(74)代理人 弁理士 千葉 刚宏 (外1名)

(54)【発明の名称】 ガスセンサ

(57)【要約】

【課題】NO_xの還元を引き起こすことなく、オフセット値を測定に支障がない程度まで小さくできるようにして、NO_xの測定精度の向上を図る。

【解決手段】第2室に導入された被測定ガス中に含まれるNO_xを触媒作用及び/又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理することによって測定用ポンプセルに流れるポンプ電流に基づいてNO_xを測定するガスセンサにおいて、ヒータ94のパターンのうち、センサ素子100の先端側に対応する部分のパターン94aを密のピッチに、中央部分のパターン94bを粗のピッチにし、更に、センサ素子100の後端部に対応する部分のパターン94cを取り除いたパターンにして、測定用ポンプセルの電子伝導の抵抗率を抵抗値換算で1MΩ以上とする。

FIG.3A

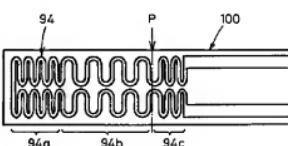
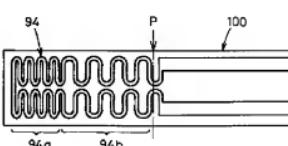


FIG.3B



【特許請求の範囲】

【請求項1】外部空間に接する固体電解質にて区画形成された処理空間に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記処理空間における酸素分圧を測定対象である所定ガス成分が分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用及び／又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する測定用ポンプ手段とを具備し、前記測定用ポンプ手段のポンピング処理によって該測定用ポンプ手段に流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定するガスセンサにおいて、

前記測定用ポンプ手段の電子伝導の抵抗率を抵抗値換算で $1\text{ M}\Omega$ 以上とすることを特徴とするガスセンサ。

【請求項2】請求項1記載のガスセンサにおいて、前記所定ガス成分が NO_x であることを特徴とするガスセンサ。

【請求項3】請求項1又は2記載のガスセンサにおいて、

前記測定用ポンプ手段の電子伝導の抵抗率が抵抗値換算で $2\text{ M}\Omega$ 以上であることを特徴とするガスセンサ。

【請求項4】請求項3記載のガスセンサにおいて、前記測定用ポンプ手段の電子伝導の抵抗率が抵抗値換算で $4\text{ M}\Omega$ 以上であることを特徴とするガスセンサ。

【請求項5】請求項1～4のいずれか1項に記載のガスセンサにおいて、

固体電解質と該固体電解質に接して形成された内側補助ポンプ電極と外側補助ポンプ電極とを有し、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素を、前記主ポンプ手段側に汲み出す補助ポンプ手段が設けられていることを特徴とするガスセンサ。

【請求項6】請求項1～5のいずれか1項に記載のガスセンサにおいて、

少なくとも前記主ポンプ手段と測定用ポンプ手段を所定の温度に加熱するヒータと、

前記測定用ポンプ手段の近傍の温度が一定になるようにヒータの電力を制御するヒータ制御手段を有することを特徴とするガスセンサ。

【請求項7】外部空間に接する固体電解質にて区画形成された処理空間に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記処理空間における酸素分圧を測定対象である所定ガス成分が分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用及び／又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する測定用ポンプ手段とを具備し、前記測定用ポンプ手段のポンピング処理によって該測定

用ポンプ手段に流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定するガスセンサにおいて、

少なくとも前記主ポンプ手段と測定用ポンプ手段を所定の温度に加熱するヒータと、前記測定用ポンプ手段のインピーダンスが一定になるようにヒータの電力を制御するヒータ制御手段を有し、

前記測定用ポンプ手段の電子伝導の抵抗率が所定値以上であることを特徴とするガスセンサ。

【請求項8】請求項7記載のガスセンサにおいて、前記測定用ポンプ手段の電子伝導の抵抗率が抵抗値換算で $1000\text{ K}\Omega$ 以上であることを特徴とするガスセンサ。

【請求項9】請求項7又は8記載のガスセンサにおいて、

固体電解質と該固体電解質に接して形成された内側補助ポンプ電極と外側補助ポンプ電極とを有し、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素を、前記主ポンプ手段側に汲み出す補助ポンプ手段が設けられていることを特徴とするガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、車両の排出ガスや大気中に含まれる NO 、 NO_2 、 SO_2 、 CO_2 、 H_2O 等のガス成分を測定するガスセンサに関する。

【0002】

【從来の技術】例えば、ガソリン車やディーゼルエンジン車等の車両から排出される排出ガス中には、一酸化窒素 (NO)、二酸化窒素 (NO_2) 等の窒素酸化物 (NO_x) や、一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC)、水素 (H_2)、酸素 (O_2) 等が含まれている。この場合、 NO は NO_x 全体の約 80 % を占め、また、 NO と NO_2 とで NO_x 全体の約 95 % を占めている。

【0003】このような排出ガス中に含まれる HC 、 CO 、 NO_x を浄化する三元触媒は、理論空燃比 ($\text{A}/\text{F} = 14.6$) 近傍で最大の浄化効率を示し、 $\text{A}/\text{F} = 1$ 以上に制御した場合には、 NO_x の発生量は減るが、触媒の浄化効率が低下し、結果的に、 NO_x の排出量が増える傾向がある。

【0004】ところで、昨今、化石燃料の有効利用、地球温暖化防止のために CO_2 の排出量の抑制等の市場要求が増大しており、これに対応するために燃費を向上させる必要性が高まりつつある。このような要求に対して、例えば、リーン・バーン・エンジンの研究や、 NO_x 浄化触媒の研究等が行われつつあり、その中でも NO_x センサのニーズが高まっている。

【0005】従来、このような NO_x を検出するものとして、 NO_x 分析計がある。この NO_x 分析計は、化学発光分析法を用いて NO_x 固有の特性を測定するものであるが、装置自体が大きめで大がかりであり、高価とな

る不都合がある。また、NO_xを検出するための光学系部品を用いているため、頻繁なメンテナンスが必要である。更に、このNO_x分析計は、NO_xをサンプリングして測定するものであり、検出素子自体を流体内に直接挿入することができず、従って、自動車の排出ガス等のように、状況が頻繁に変動する過渡現象の解析には向きなものである。

【0006】そこで、これらの不具合を解消するものとして、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体を用いて排出ガス中の所望のガス成分を測定するようにしたセンサが提案され、実用化に至っている。

【0007】図9は、特開平8-271476号公報に開示されたガスセンサ10の構成を示す。

【0008】このガスセンサ10は、被測定ガスを第1の拡散律速部12を通じて第1空所14に導き、内側ポンプ電極16、固体電解質18及び外側ポンプ電極20で構成される第1の酸素ポンプ手段22によって前記第1空所14で被測定ガス中の酸素を所定ガス成分が分解しない程度に汲み出し又は汲み入れを行う。

【0009】次いで、前記被測定ガスを第2の拡散律速部24を通じて第2空所26に導き、第2空所26内に配置された測定ガス分解電極28、固体電解質30及び基準ガス導入空間32に配置された基準電極34で構成される第2の酸素ポンプ手段36により、前記測定ガス分解電極28の触媒作用あるいは電圧印加による電気分解により分解発生した酸素を汲み出す。

【0010】そして、前記第2の酸素ポンプ手段36での酸素の汲み出しにした電流値を測定し、該電流値に基づいて被測定ガス中の所定ガス成分を測定する。

【0011】このガスセンサ10の用途例としては、前記所定ガス成分に結合酸素を有するNO_x、H₂O、CO₂等を測定するNO_xセンサ、H₂Oセンサ、CO₂センサなどが挙げられる。

【0012】NO_xセンサとして使用する場合は、前記測定ガス分解電極28にR_h、P_t等を用いることによって、NO_xを触媒分解し、この分解時に発生した酸素をポンプ電流として検出したり、酸素濃淡電池の電圧変化として検出することができる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】また、図10に示すように、前記ガスセンサ10をNO_xセンサとして使用する場合において、その酸素依存性を改善するようにしたガスセンサ10Aが提案されている（例えば特願平7-272826号の明細書参照）。

【0014】このガスセンサ10Aは、第2空所26に補助ポンプ電極38を設けて、補助ポンプ電極38、固体電解質（18及び30を含む）及び基準電極34で第3の酸素ポンプ手段、即ち、補助ポンプ手段40を構成し、第1空所14より微量に拡散侵入する酸素を該補助ポンプ手段40で再度汲み出すようにしたものである。

これによって、測定精度（特に、酸素濃度依存性）を大きく改善することができる。

【0015】しかしながら、これらのガスセンサ10及び10Aにおいては、第1の酸素ポンプ手段22によって、あるいは第1の酸素ポンプ手段22及び補助ポンプ手段40によって、NO_x測定の前段階として、被測定ガス中の酸素濃度を例えば1 ppm以下に制御しても、NO_x=0のときのポンプ電流値（以下、オフセット値と記す）は1 ppm相当の値よりもはるかに高い100 ppm相当の値になっているのが実状である。

【0016】このオフセット値は、ガスセンサ10及び10Aのあらゆる使用環境下で常に一定であれば問題とならないが、排気ガスの温度変化によりオフセット値が変動するため、大きな測定誤差になるおそれがある。

【0017】このオフセット値を小さくするには、制御する酸素濃度を更に下げるなどのように、第1の酸素ポンプ手段22での制御、及び補助ポンプ手段40での制御を厳しくすることが考えられるが、制御を厳しくすると、それらのポンピング処理でNO_xが分解されてしまうという問題がある。

【0018】図11は、前記問題の様子を示したものであり、図9に示したガスセンサ10の第1空所14の酸素濃度を10⁻¹⁰ a t m（酸素濃度検出器の電圧として約300 mV）に制御した場合は、オフセット値が1.0 μ Aとなる。

【0019】理論的には、このオフセット値は、本来、第1空所14の残留酸素濃度、即ち、0.1 ppmに相当する（NOに換算しても0.2 ppmに相当する）値になるはずであるが、実際には、1 μ A（200 ppm相当のNO換算値）となっている。なお、NO感度は、5 μ A/1000 ppmにより換算した。

【0020】従って、このオフセット値がセンサ素子の温度等により僅かに変化し、仮に10%の変化が起こっても、20 ppm相当の変化となり、数100 ppm程度の低濃度のNO_xを測定する際には大きな問題となつている。

【0021】図12はその様子を示したものであり、例えば、被測定ガスの温度（ガス温度）が650°Cから800°Cへと140°Cほど変化すると、約1.5 μ Aの変化、即ち、300 ppmの変化となってしまい、数100 ppmの低濃度のNO_xを測定する場合において大きな問題となる。

【0022】この問題を解消するため、第1空所14の酸素濃度を下げて方法が考えられるが、第1空所14の酸素濃度を10⁻¹⁰ a t mまで下げても、オフセット値は依然として1 μ Aであり、10⁻¹² a t mまで下げて初めて0.1 μ A（20 ppm相当）になる。この場合、温度変化等により20%変化しても、せいぜい4 ppm程度の変化に抑えられ、数100 ppmの測定には十分なレベルとなる。

【0023】しかし、第1空所1.4の酸素濃度を下げることにより、第1空所1.4で排気ガス中のHCやCOの可燃ガス成分が燃焼する前にNOxとの反応が起こり、感度の低下が発生するという新たな問題が生じる。【0024】本発明はこのような課題を考慮してなされたものであり、所定ガス成分の還元を引き起こすことなく、オフセット値を測定に支障がない程度まで小さくでき、所定ガス成分の測定精度の向上を図ることができるガスセンサを提供すること目的とする。

【0025】

【課題を解決するための手段】本発明に係るガスセンサは、外部空間に接する固体電解質にて区画形成された処理空間に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記処理空間における酸素分圧を測定対象である所定ガス成分が分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用及び/又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する測定用ポンプ手段とを具備し、前記測定用ポンプ手段のポンピング処理によって該測定用ポンプ手段に流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定するガスセンサにおいて、前記測定用ポンプ手段の電子伝導の抵抗率を抵抗値換算で1MΩ以上とする。

【0026】これにより、まず、外部空間から導入された被測定ガスのうち、酸素が主ポンプ手段によってポンピング処理され、該酸素は所定濃度に調整される。前記主ポンプ手段にて酸素の濃度が調整された被測定ガスは、次の検出用ポンプ手段に導かれる。検出用ポンプ手段は、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用及び/又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する。前記検出用ポンプ手段によりポンピング処理される酸素の量に応じて該検出用ポンプ手段に生じるポンプ電流に基づいて、酸素量に応じた所定ガス成分が測定される。所定ガス成分としては例えばNOxが挙げられる。

【0027】この所定ガス成分の測定においては、固体電解質に電圧を印加すると、酸素イオンの移動により電流が流れ、これがポンプ電流として測定される。このとき、測定用ポンプ手段が高溫になると、固体電解質を流れる電流は酸素イオンのみならず、極めて微量ではあるが、電子伝導が起り、これがオフセット値として現れてくれる。

【0028】前記電子伝導率は、酸素イオンの伝導率に比べ非常に小さく、通常はほとんど無視されるものであるが、非常に微量のガス濃度を測定するに際しては、数μA程度の限界電流しか得られず、μAレベルの電子伝導は大きな誤差要因となる。

【0029】しかし、本発明では測定用ポンプ手段の電子伝導の抵抗率を抵抗値換算で1MΩ以上に設定しているため、測定用ポンプ手段の電子伝導を抑えることができ、これによって、オフセット値を小さくすることができ、所定ガス成分の低濃度測定に極めて有用となる。

【0030】上述したように、測定用ポンプ手段の電子伝導率は抵抗値換算で1MΩ以上にすることがよいが、好ましくは2MΩ以上、更に好ましくは4MΩ以上とするのがよい。

【0031】また、前記構成において、固体電解質と該固体電解質に接して形成された内側補助ポンプ電極と外側補助ポンプ電極とを有し、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素を、前記主ポンプ手段側に汲み出す補助ポンプ手段を設けるようにしてよい。

【0032】この場合、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素、即ち、微量に拡散侵入する酸素を汲み出すことができるようから、測定用ポンプ手段での酸素濃度依存性を大きく改善することができ、測定精度の向上を図ることができる。

【0033】また、前記構成において、少なくとも前記主ポンプ手段と測定用ポンプ手段を所定の温度に加熱するヒータと、前記測定用ポンプ手段の近傍の温度が一定になるようにヒータの電力を制御するヒータ制御手段を設けるようにしてよい。この場合、被測定ガスの温度が変化しても、測定用ポンプ手段の電子伝導率を一定に制御しやすく、所定ガス成分の低濃度測定において有利となる。

【0034】次に、本発明に係るガスセンサにおいては、外部空間に接する固体電解質にて区画形成された処理空間に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記処理空間における酸素分圧を測定対象である所定ガス成分が分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用及び/又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する測定用ポンプ手段とを具備し、前記測定用ポンプ手段のポンピング処理によって該測定用ポンプ手段に流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定するガスセンサにおいて、少なくとも前記主ポンプ手段と測定用ポンプ手段を所定の温度に加熱するヒータと、前記測定用ポンプ手段のインピーダンスが一定になるようにヒータの電力を制御するヒータ制御手段とを設け、前記測定用ポンプ手段の電子伝導の抵抗率を所定値以上に設定して構成する。

【0035】この場合、ポンプ電流が流れる電極間のインピーダンスが一定になるように制御する。即ち、測定用ポンプ手段を、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに曝される検出電極と、基準ガス

が導入される基準ガス導入空間に形成された基準電極と、これら電極間に介する固体電解質にて構成する場合においては、検出電極と基準電極間のインピーダンスを測定してヒータを制御する。

【0036】また、測定用ポンプ手段を、前記検出電極と、前記基準電極以外の電極（例えば、前記主ポンプ手段を構成する主ポンプ外側電極）と、これら電極間に介する固体電解質にて構成し、前記基準電極と検出電極間に発生する起電力をモニタしながら検出電極と主ポンプ外側電極間でポンプ電流を流す場合は、検出電極と主ポンプ外側電極間のインピーダンスを測定し、ヒータを制御する。

【0037】この発明に係るガスセンサにおいては、温度変化に伴うオフセット値の変動幅を小さくすることができ、極めて精度の高いガスセンサとすることができます。

【0038】また、この発明に係るガスセンサにおいては、被測定ガスの温度が変化しても、オフセット値を一定に制御することができる。しかも、測定用ポンプ手段の電子伝導の抵抗率が抵抗値換算で1000 kΩ以上であって、多少電子伝導率が大きくても十分に許容できるというメリットがある。

【0039】また、前記構成において、固体電解質と該固体電解質に接して形成された内側補助ポンプ電極と外側補助ポンプ電極とを有し、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素を、前記主ポンプ手段側に汲み出す補助ポンプ手段を設けるようにしてもよい。

【0040】この場合、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素、即ち、微量に拡散侵入する酸素を汲み出すことができるから、測定用ポンプ手段での酸素濃度依存性を大きく改善することができ、測定精度の向上を図ることができる。

【0041】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るガスセンサを例れば車両の排気ガスや大気中に含まれるNO、NO₂、SO₂、CO₂、H₂O等のガス成分を測定するガスセンサに適用した実施の形態例（以下、単に実施の形態に係るガスセンサと記す）を図1～図8を参照しながら説明する。

【0042】本実施の形態に係るガスセンサ50は、図1及び図2に示すように、全体として、長尺な板状体形状に構成されており、ZrO₂等の酸素イオン伝導性固体電解質を用いたセラミックよりなる例えは6枚の固体電解質層50a～50fが積層されて構成され、下から1層目及び2層目が第1及び第2の基板層50a及び50bとされ、下から3層目及び5層目が第1及び第2のスペーサ層50c及び50eとされ、下から4層目及び6層目が第1及び第2の固体電解質層50d及び50fとされている。

【0043】具体的には、第2の基板層50b上に第1のスペーサ層50cが積層され、更に、この第1のスペーサ層50c上に第1の固体電解質層50d、第2のスペーサ層50e及び第2の固体電解質層50fが順次積層されている。第2の基板層50bと第1の固体電解質層50dとの間には、酸化物測定の基準となる基準ガス、例えは大気が導入される空間（基準ガス導入空間）52が、第1の固体電解質層50dの下面、第2の基板層50bの上面及び第1のスペーサ層50cの側面によって区画、形成されている。

【0044】また、第1及び第2の固体電解質層50d及び50f間に第2のスペーサ層50eが挟設されると共に、第1及び第2の拡散律速部54及び56が挟設されている。

【0045】そして、第2の固体電解質層50fの下面、第1及び第2の拡散律速部54及び56の側面並びに第1の固体電解質層50dの上面によって、被測定ガス中の酸素分圧を調整するための第1室58が区画、形成され、第2の固体電解質層50fの下面、第2の拡散律速部56の側面、第2のスペーサ層50eの側面並びに第1の固体電解質層50dの上面によって、被測定ガス中の酸素分圧を微調整し、更に被測定ガス中の酸化物、例えは窒素酸化物（NO_x）を測定するための第2室60が区画、形成される。

【0046】外部空間と前記第1室58は、第1の拡散律速部54を介して連通され、第1室58と第2室60は、前記第2の拡散律速部56を介して連通されている。

【0047】ここで、前記第1及び第2の拡散律速部54及び56は、第1室58及び第2室60にそれぞれ導入される被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与するものであり、例えは、被測定ガスを導入することができる多孔質材料（例えはZrO₂等からなる多孔質体）又は所定の断面積を有した小孔からなる通路として形成することができる。また、印刷による多孔質層もしくは空隙層にて構成してもよい。なお、第1及び第2の拡散律速部54及び56における各拡散抵抗の大小関係は、ここでは問わないが、第2の拡散律速部56の拡散抵抗が第1の拡散律速部54より大きい方が好ましい。

【0048】そして、前記第2の拡散律速部56を通じて、第1室58内の雰囲気が所定の拡散抵抗の下に第2室60内に導入される。

【0049】また、前記第2の固体電解質層50fの下面のうち、前記第1室58を形づくる下面全面に、平面ほぼ矩形形状の多孔質サーメット電極からなる内側ポンプ電極62が形成され、前記第2の固体電解質層50fの上面のうち、前記内側ポンプ電極62に対応する部分に、外側ポンプ電極64が形成されており、これら内側ポンプ電極62、外側ポンプ電極64及びこれら電極62及び64間に挟まれた第2の固体電解質層50f

にて電気化学的なポンプセル、即ち、主ポンプセル6 6 が構成されている。

【0050】そして、前記主ポンプセル6 6 における内側ポンプ電極6 2 と外側ポンプ電極6 4 間に、外部の可変電源6 8 を通じて所望の制御電圧(ポンプ電圧)V p 1を印加して、外側ポンプ電極6 4 と内側ポンプ電極6 2 間に正方向あるいは負方向にポンプ電流1 p 1を流すことにより、前記第1室5 8 内における雰囲気中の酸素を外部空間に汲み出し、あるいは外部空間の酸素を第1室5 8 内に汲み入れができるようになっている。

【0051】また、前記第1の固体電解質層5 0 d の上面のうち、前記第1室5 8 を形づくる上面であって、かつ第2の拡散律速部6 5 に近接する部分に、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極からなる測定電極7 0 が形成され、前記第1の固体電解質層5 0 d の下面のうち、基準ガス導入空間5 2 に露呈する部分に基準電極7 2 が形成されており、これ測定電極7 0 、基準電極7 2 及び第1の固体電解質層5 0 d によって、電気化学的なセンサセル、即ち、制御用酸素分圧測定セル7 4 が構成されている。

【0052】この制御用酸素分圧測定セル7 4 は、第1室5 8 内の雰囲気と基準ガス導入空間5 2 内の基準ガス(大気)との間の酸素濃度差に基づいて、測定電極7 0 と基準電極7 2 との間に発生する起電力を電圧計7 6 にて測定することにより、前記第1室5 8 内の雰囲気の酸素分圧が検出できるようになっている。

【0053】即ち、基準電極7 2 及び測定電極7 0 間に生じる電圧V は、基準ガス導入空間5 2 に導入される基準ガスの酸素分圧と、第1室5 8 内の被測定ガスの酸素分圧との差に基づいて生じる酸素濃淡電池起電力であり、ネルンストの式として知られる

$$V = R T / 4 F \cdot I n (P_{O_2} / P_{O_2})$$

R: 気体定数

T: 絶対温度

F: フラーラー数

P_{O₂}: (O₂) : 第1室5 8 内の酸素分圧

P_{O₂}: (O₂) : 基準ガスの酸素分圧

の関係を有している。そこで、前記ネルンストの式に基づく電圧V を電圧計7 6 によって測定することで、第1室5 8 内の酸素分圧を検出することができる。

【0054】前記検出された酸素分圧値は可変電源6 8 のポンプ電圧V p 1をフィードバック制御系7 8 を通じて制御するために使用され、具体的には、第1室5 8 内の雰囲気の酸素分圧が、次の第2室6 0 において酸素分圧の制御を行得るに十分な低い所定の値となるように、主ポンプセル6 6 のポンプ動作が制御される。

【0055】なお、前記主ポンプセル6 6 における内側ポンプ電極6 2 と外側ポンプ電極6 4 並びに制御用酸素分圧測定セル7 4 における測定電極7 0 は、このガスセンサ内に導入された被測定ガス中のNO_x、例えば、

NOに対する触媒活性が低い不活性材料により構成される。

【0056】特に、前記内側ポンプ電極6 2 及び測定電極7 0 は、多孔質サーメット電極にて構成することができる。この場合、Pt等の金属とZrO_x等のセラミックスとから構成されることになるが、被測定ガスに接触する第1室5 8 内に配置される内側ポンプ電極6 2 及び測定電極7 0 は、測定ガス中のNO成分に対する還元能力を弱めた、あるいは還元能力のない材料を用いる必要がある。

10 あり、例えばLa₂ CuO₄等のペロブスカイト構造を有する化合物、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とセラミックスのサーメット、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とPt族金属とセラミックスのサーメットで構成されることが好ましい。更に、電極材料にAuとPt族金属の合金を用いる場合は、Au添加量を金属成分全体の0.03~3.5vol%にすることが好ましい。

【0057】また、前記第1の固体電解質層5 0 d の上面のうち、前記第2室6 0 を形づくる上面に、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極からなる検出電極8 0 が形成されている。そして、該検出電極8 0 、前記主ポンプセル6 6 における内側ポンプ電極6 2 、第1の固体電解質層5 0 d 、第2のスペーサ層5 0 e 及び第2の固体電解質層5 0 f によって、電気化学的なポンプセル、即ち、測定用ポンプセル8 2 が構成される。

【0058】前記検出電極8 0 は、例えば被測定ガス成分であるNO_xを還元し得る金属であるRuとセラミックスとしてのジルコニアからなる多孔質サーメットにて構成され、これによって、第2室6 0 内の雰囲気中に存在するNO_xを還元するNO_x還元触媒として機能する。30 ほか、前記基準電極7 2 との間に、直流電源8 4 を通じて測定用電圧V p 2 が印加されることによって、第2室6 0 内の雰囲気中の酸素を基準ガス導入空間5 2 内に汲み出せるようになっている。この測定用ポンプセル8 2 のポンプ動作によって流れるポンプ電流1 p 2 は、電流計8 6 によって検出されるようになっている。

【0059】一方、前記第2の固体電解質層5 0 f の下面のうち、前記第2室6 0 を形づくる下面全面には、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極からなる補助ポンプ電極8 8 が形成されており、該補助ポンプ電極8 8 、40 前記第2の固体電解質層5 0 f 、第2のスペーサ層5 0 e 、第1の固体電解質層5 0 d 及び基準電極7 2 にて補助的な電気化学的なポンプセル、即ち、補助ポンプセル9 0 が構成されている。

【0060】前記補助ポンプ電極8 8 は、前記主ポンプセル6 6 における内側ポンプ電極6 2 と同様に、被測定ガス中のNO成分に対する還元能力を弱めた、あるいは還元能力のない材料を用いている。この場合、例えばLa₂ CuO₄等のペロブスカイト構造を有する化合物、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とP

t族金属とセラミックスのサーメットで構成されることが好ましい。更に、電極材料にA uとP t族金属の合金を用いる場合は、A u添加量を金属成分全体の0. 0 3～3. 5 v o l %にすることが好ましい。

【0061】そして、前記補助ポンプセル9 0における補助ポンプ電極8 8と基準電極7 2間に、外部の直流電源9 2を通じて所望の一定電圧V p 3を印加することにより、第2室6 0内の雰囲気中の酸素を基準ガス導入空間5 2に汲み出せるようになっている。

【0062】これによって、第2室6 0内の雰囲気の酸素分圧が、実質的に被測定ガス成分(N O x)が還元又は分解され得ない状況下で、かつ目的成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値とされる。この場合、第1室5 8における主ポンプセル6 6の働きにより、この第2室6 0内に導入される酸素の量の変化は、被測定ガスの変化よりも大幅に縮小されるため、第2室6 0における酸素分圧は精度よく一定に制御される。

【0063】また、この実施の形態に係るガスセンサ5 0では、第1及び第2の基板層5 0 a及び5 0 bにて上下から挟まれた形態において、外部からの給電によって発熱するヒータ9 4が埋設されている。このヒータ9 4は、酸素イオンの伝導性を高めるために設けられるもので、該ヒータ9 4の上下面には、基板層5 0 a及び5 0 bとの電気的絶縁を得るために、アルミナ等のセラミック層9 6が形成されている。

【0064】前記ヒータ9 4は、図2に示すように、第1室5 8から第2室6 0の全体にわたって配設されており、これによって、第1室5 8及び第2室6 0がそれぞれ所定の温度に加熱され、併せて主ポンプセル6 6、制御用酸素分圧測定セル7 4及び測定用ポンプセル8 2も所定の温度に加熱、保持されるようになっている。

【0065】ところで、N O x=0のときに測定用ポンプセル8 2に流れするポンプ電流、即ち、オフセット電流は、理想的には、第1室5 8あるいは補助ポンプセル9 0での残留酸素濃度に相当する値であるはずであり、例えば主ポンプセル6 6によって第1室5 8の酸素濃度が0. 1 p p mとなるように制御されている場合においては、約0. 2 p p m相当の値になるはずであるが、実際には、図11に示すように、2. 00 p p m相当の値になっている。

【0066】これは、何らかのかたちで検出電極8 0上に2. 00 p p mの酸素が侵入してきていることを意味している。この原因は、Z r O₂の積層体を焼成して当該ガスセンサ5 0のセンサ素子1 0 0を作製した場合に、積層が不完全であったり、焼成過程においてマイクロラックが発生するなどによる第2室6 0の気密性不足、あるいは検出電極8 0又は補助ポンプ電極8 8に接続され、かつ、大気側に導通するリード(例えばP t/Z r O₂のサーメットリード)の気密性不足であったりするが、更に、予期しなかった箇所に原因があることが判

明した。

【0067】そこで、本実施の形態に係るガスセンサ5 0では、オフセット値を小さくするために、図3Bに示すように、ヒータ9 4のパターンを改善して、測定用ポンプセル8 2の電子伝導を抵抗値換算で1 MΩ以上に設定している。

【0068】具体的には、通常、主ポンプセル6 6、測定用ポンプセル8 2及び補助ポンプセル9 0の能力を十分に引き出すために、各ポンプセル6 6、8 2及び9 0が均等に加熱されるように、ヒータ9 4のパターンを工夫しており、例えば、図3Aに示すように、センサ素子1 0 0の先端側に対応する部分のパターン9 4 aを密のピッチに、中央部分のパターン9 4 bを粗のピッチに、センサ素子1 0 0の後端部に応する部分のパターン9 4 cを密のピッチとしている。

【0069】この場合の測定用ポンプセル8 2における検出電極8 0と基準電極7 2間の温度、即ち、図2に示すように、センサ素子1 0 0の先端部Aから奥行き方向に所定距離mだけ進んだ位置(以下、単にポイントPで示す位置)の温度は、図4の温度分布曲線aに示すように、約84. 0℃となっている。

【0070】これに対して、本実施の形態に係るガスセンサ5 0におけるヒータ9 4のパターンは、図3Bに示すように、図3Aに示す前記ヒータ9 4のパターンのうち、センサ素子1 0 0の後端部に応する部分のパターン9 4 cを取り除いたパターンとしている。

【0071】これにより、測定用ポンプセル8 2における検出電極8 0と基準電極7 2間の温度(ポイントPの温度)は、図4の温度分布曲線bに示すように約70. 0℃であり、パターンの改善を行う前の温度の約84. 0℃と比して14. 0℃ほど低下している。

【0072】本実施の形態に係るガスセンサ5 0は、基本的には以上のように構成されるものであり、次にその作用効果について説明する。

【0073】N O xの測定に先立ち、本実施の形態に係るガスセンサ5 0を第1室5 8内に被測定ガスが導入できる状態に設定する。次いで、ヒータ9 4に通電し、第1及び第2の固体電解質層5 0 d及び5 0 fを所望の状態に活性化する。

【0074】次に、上述のように設定したガスセンサ5 0に対して被測定ガスを導入することにより、前記被測定ガス中に含まれるN O xの測定を開始する。

【0075】第1の拡散律速部5 4を介して所定の拡散抵抗のものと第1室5 8内に導入された被測定ガスは、可変電源6 8を通じて内側ポンプ電極6 2及び外側ポンプ電極6 4間に印加された所定のポンプ電圧V p 1によって、その中に含まれる酸素分圧が所定値に制御される。即ち、第1室5 8内の酸素分圧は、電圧V p 1によって検出される内側ポンプ電極6 2及び基準電極7 2間の電圧Vに基づいて測定することができる。この電圧V

は、前述したネルンストの式で規定される酸素濃淡電池起電力であり、この電圧Vが、例えば、3.00 mV以下となるように可変電源6.8の電圧を制御することで、第1室5.8内の酸素分圧が所定値に制御される。

【0076】第1室5.8内で所定の酸素分圧に制御された被測定ガスは、第2の拡散律速部5.6を介して第2室6.0に導入される。

【0077】第2室6.0では、基準電極7.2と検出電極8.0との間に当該第2室6.0内のO₂を十分に汲み出すことのできる所定のポンプ電圧Vp.2が直流電源8.4によって印加され、このポンプ電圧Vp.2あるいは第2室6.0に配設したNO_x分解触媒によって被測定ガスに含まれるNO_xが分解され、それによって発生したO₂が第1の固体電解質層5.0dを介して基準ガス導入空間5.2側に汲み出される。このとき、酸素イオンの移動によって生じた電流I1p.2は、電流計8.6によって測定され、この電流値I1p.2から被測定ガス中に含まれる所定の酸化物、例えば、NO、NO₂等のNO_xの濃度が測定されることになる。

【0078】つまり、ZrO₂のような酸素イオン伝導性固体電解質(図1の例では、第1の固体電解質層5.0d)に電圧を印加すると、酸素イオンの移動によって電流が流れ、これが電流計8.6を通じてポンプ電流I1p.2として測定される。なお、プロトンイオン伝導性固体電解質の場合は、プロトンが移動することによって電流が流れる。

【0079】そして、前記NO_xの測定において、測定用ポンプセル8.2が高温になると、第1の固体電解質層5.0dを流れる電流は、酸素イオンのみならず、極めて微量ではあるが、電子伝導が起こり、これがオフセット電流となつて現れることが判明した。

【0080】この電子伝導率は、酸素イオンの伝導率に比べて、約1/1000程度であり、例えば酸素イオン伝導率が約1/100(1/Ω)相当とすると、電子伝導は、その1/1000の1/100k(1/Ω)となり、通常は殆ど無視されるものである。

【0081】しかしながら、非常に微量なガス濃度を測定するに際しては、数μA程度の閾限電流しか得られず、μAレベルの電子伝導は大きな誤差要因となる。例えば、上述のように電子伝導率が1/100k(1/Ω)の場合、測定用ポンプセル8.2に0.45Vを印加すると、ポンプ電流I1p.2=0.45(V)×1/100k(1/Ω)=4.5μAという大きな値になる。

【0082】センサ素子1.00の温度が変化して、電子伝導率が変化、例えば1/2に減少すると、電子伝導による電流変化は、4.5μAから2.25μAに変化し、その変化量は2.25μAとなり、5.00ppm相当の変化となる。これがオフセット値の温度依存性として現れてくる。

【0083】このオフセット値の温度依存性を小さくす

るには、測定用ポンプセル8.2の電子伝導率を極力小さくすることが必要であるが、本実施の形態に係るガスセンサ5.0では、測定用ポンプセル8.2における前記ポンプPの温度を840°Cから700°Cに下げるようしているため、電子伝導の抵抗率を抵抗値換算で450kΩから4MΩに上げることができ、オフセット値を1μAから0.11μAに低下させることができた。

【0084】即ち、被測定ガスの温度が変化して、センサ素子1.00の温度変化が起こり、これによって、電子伝導率が1/2に変化した場合でのオフセット値の変動は、ヒータ9.4のパターンの改善前は、0.5μA(1.00ppm相当)の変化であったが、本実施の形態に係るガスセンサ5.0では、0.05μA(1.00ppm相当)の僅かな変化になり、精度よく低濃度のNO_xを測定することができる。

【0085】図5はその様子を示したものであり、被測定ガスの温度(ガス温度)が800°Cのときに、電子伝導が0.2μAとなるようにヒータ9.4の温度が設定している。ガス温度が600°Cから800°Cに変化しても、0.1μA程度しか変化しない。0.1μAは、このガスセンサ5.0の感度(5μA/1000ppm)から換算すると、2.0ppmであり、数100ppmの測定に対しても満足できる変化量に収まっている。

【0086】この場合、ガスセンサ5.0のヒータ9.4は補助ポンプセル9.0のインピーダンスが一定になるよう位制御することが好ましい。ここで、補助ポンプセル9.0のインピーダンスが一定になるようにヒータ9.4を制御するヒータ制御系について図6～図8を参照しながら説明する。

【0087】このヒータ制御系は、検出電極8.0を除く、例えば主ポンプセル6.6における内側ポンプ電極6.2と補助ポンプ電極8.8との間に挿入接続され、かつ両電極6.2及び8.8間にインピーダンスを検出するインピーダンス検出回路1.0.2と、該インピーダンス検出回路1.0.2からの検出信号に基づいて前記ヒータ9.4への通常電流を制御するヒータ制御回路1.0.4を具備して構成される。

【0088】前記インピーダンス検出回路1.0.2は、図7に示すように、前記内側ポンプ電極6.2と補助ポンプ電極8.8間に交流を供給する交流発生回路1.1.0と、前記内側ポンプ電極6.2と補助ポンプ電極8.8間への交流供給によって該電極6.2及び8.8間に発生する該電極6.2及び8.8間のインピーダンスに応じたレベルの電圧信号Vfを検出する信号検出回路1.1.2を有する。

【0089】前記内側ポンプ電極6.2と補助ポンプ電極8.8とこれら両電極6.2及び8.8間に挿まれた第2の固体電解質層5.0fにて構成されるインピーダンスが被測定体は、図8に示すように、等価的に抵抗Rと容量Cとが並列に接続された回路1.1.4を表すことができる。

【0090】従つて、前記信号検出回路1.1.2として

は、図8に示すように、前記電極62及び88間に発生する交流信号を前記電極62及び88間にインピーダンスに応じたレベルの電圧信号（以下、単に検出レベルとも記す）Vfに変換するフィルタ回路（例えばローパスフィルタやバンドパスフィルタなど）116にて構成することができる。

【0091】一方、ヒータ制御回路104は、同じく図8に示すように、ヒステリシス付きコンパレータ118とpnpトランジスタ120を有して構成されている。ヒステリシス付きコンパレータ118は、基準レベルをE、不感帯レベルをV_{th}としたとき、前記フィルタ回路116から出力される電圧信号の検出レベルVfが正側しきい値レベル（E+V_{th}/2）より高い場合に高レベル信号を出力し、前記検出レベルVfが負側しきい値レベル（E-V_{th}/2）より低い場合に低レベル信号を出力し、前記検出レベルVfが-V_{th}/2～+V_{th}/2の間にある場合に現在のレベルを維持する。

【0092】pnpトランジスタ120は、そのコレクタ端子に電源Vccが接続され、ベース端子に前記ヒステリシス付きコンパレータ118の出力側が接続され、エミッタ端子にヒータ94の一方の端子φ1が接続されている。なお、ヒータ94の他方の端子φ2は接地とされている。

【0093】前記pnpトランジスタ120は、前記コンパレータ118から低レベル信号がベース端子に供給されることによってON動作し、これによって、電源Vccからヒータ94に駆動電流が供給され、反対に、前記コンパレータ118から高レベル信号がベース端子に供給されることによってOFF動作し、これによって、ヒータ94への駆動電流の供給が停止されるようになっている。

【0094】前記交流発生回路110にて発生する交流成分の周波数域としては、例えば3000kHz～100kHz程度の範囲に設定されることが望ましく、1kHz～10kHzが最適である。また、前記交流成分の電圧としては、各電極が機能に支障のないレベル、例えば500mV以下に設定されることが望ましく、100～300mV程度が最適である。

【0095】また、ヒータ制御回路104のコンパレータ118に供給される基準レベルEは、センサ素子100内の被測定ガス温度が所定温度（所望の温度）となったときの検出レベルと同じレベルに設定される。

【0096】次に、前記ヒータ制御系の動作について説明すると、前記NOxの測定が行われている間に、インピーダンス検出回路102（図6参照）を通じて、前記検出電極80を除く、内側ポンプ電極62と補助ポンプ電極88間のインピーダンスが電圧レベルとして検出され、更に、ヒータ制御回路104を通じて前記検出された電圧レベルに基づいてヒータ94への通電が制御される。

【0097】具体的には、ガス温度が所定温度よりも上昇して、前記内側ポンプ電極62及び補助ポンプ電極88間のインピーダンスが上昇すると、インピーダンス検出回路102のフィルタ回路116（図6参照）から出力される電圧信号の検出レベルVfも高くなる。該電圧信号の検出レベルVfがコンパレータ118の正側しきい値レベル（E+V_{th}/2）より高くなると、ヒータ制御回路104におけるpnpトランジスタ120のベース電極に高レベル信号が供給され、ヒータ94への通電が停止される。これにより、センサ素子100内の被測定ガス温度は徐々に低下することとなる。

【0098】反対に、ガス温度が所定温度よりも下降して、前記内側ポンプ電極62及び補助ポンプ電極88間のインピーダンスが下降すると、前記フィルタ回路116から出力される電圧信号の検出レベルVfも低くなる。該電圧信号の検出レベルVfがコンパレータ118の負側しきい値レベル（E-V_{th}/2）より低くなると、ヒータ制御回路104におけるpnpトランジスタ120のベース電極に低レベル信号が供給され、ヒータ94への通電が開始される。これにより、センサ素子100内の被測定ガス温度は徐々に上昇することとなる。このようにヒータ94への通電制御をインピーダンス値に基づいて行うことにより、センサ素子100内の温度を一定に保つことが可能となる。

【0099】前記ヒータ制御系では、補助ポンプセル90のインピーダンスが一定になるようにヒータ94を制御するようにしたが、その他、測定用ポンプセル82のインピーダンスが一定になるように制御するようにしてもよい。この場合、ポンプ電流I_pが流れる電極間（図2の例では検出電極80と基準電極72間）のインピーダンスが一定になるように制御する。これにより、前記ガス温度が600℃から800℃に変化しても、オフセット値の変化幅は、0.02μA（4ppm相当）以下となり、極めて精度の高いガスセンサ50とすることができる。

【0100】また、この測定用ポンプセル82のインピーダンスを一定に制御する方式においては、被測定ガスの温度が変化しても、オフセット値を一定に制御することができる。そのため、前記オフセット値を出力側でのゼロ調整にて容易にゼロにすることができる。ガスセンサ50の測定精度の向上を図ることができる。しかも、測定用ポンプセル82の電子伝導の抵抗率が抵抗換算で1000kΩ以上であって、多少電子導通率が大きくても十分に許容できる（即ち、前記オフセット値を一定に制御することができる）というメリットがある。

【0101】ここで、測定用ポンプセル82の電子伝導率の測定方法（手順）について説明すると、前記電子伝導率は、まず、センサ素子100のガス導入口を高融点ガラス等で密閉し、酸素の供給を絶った状態で測定用ポンプセル82に所定のポンプ電圧（測定用電圧V_p）

17 を印加し、空間（第2室）60内の酸素がなくなった状態でポンプ電流I_{p2}を測定することにより求めることができる。

【0102】電圧印加当初は、空間60内に酸素が残っているため、大きなポンプ電流I_{p2}が流れるが、酸素が汲み出されて、空間60内の酸素濃度が低下するに従って、ポンプ電流I_{p2}は減少し、空間60内に酸素がなくなった段階で、一定の値を示すようになる。この一定の値が電子伝導による電流を表すことになる。

【0103】他の測定方法としては、被測定ガスの酸素濃度を0に近づけた状態、例えば1ppm程度にし、測定用ポンプセル82における検出電極80と基準電極72間の起電力（酸素濃淡電池起電力）+2.00mV程度の電圧を前記測定用ポンプセル82に印加して、ポンプ電流I_{p2}を測定することにより求めることができる。

【0104】即ち、測定用ポンプセル82の限界電流は、例えば上述の例のように、5μA/1000ppmであり、0.1ppm程度であれば、計算上は、限界電流は $1 \times 5 / 1000 = 0.005 \mu A$ となり、実際に測定される電流からこの値を差し引いた値が電子伝導による電流値となる。

【0105】この場合、電流値の値より、差し引く電流の割合が大きくなると、計算上の誤差が大きくなるため、そのような場合は、被測定ガス中の酸素濃度を更に下げて測定するのが好ましい。

【0106】測定用ポンプセル82の電子伝導率を下げる方法としては、上述のように温度を下げる方法のみでなく、検出電極80の面積を小さくしたり、測定用ポンプセル82を構成するZrO_x材料等の純度を上げることによって達成される。

【0107】本実施の形態に係るガスセンサ50における検出電極80の面積を1/2に縮小せると、オフセット値は確実に1/2に低下しており、また、温度を通常（図4の温度分布曲線aで示す温度）のままにしておき、第1及び第2の固体電解質層50d及び50fを含む基体の構成材料の純度を9.6%から9.9%に上げることにより、オフセット値は0.5μAに低下した。

【0108】なお、測定用ポンプセル82は、図2に示すように、第2室60の検出電極80と基準電極72間で構成される酸素ポンプのほかに、前記検出電極80と、前記基準電極72以外の電極と、これら電極間に介在する固体電解質にて構成される酸素ポンプでもよい。具体的には、第2室60の検出電極80と主ポンプセル66の内側ポンプ電極62間で構成される酸素ポンプや、第2室60の検出電極80と主ポンプセル66の外側ポンプ電極64間で構成される酸素ポンプ、あるいは第2室60の検出電極80と更に別に設けた排気ガス側の素子表面の電極間で構成される酸素ポンプ等によって前記測定用ポンプセル82を構成することができる。これらの構成においては、前記基準電極72と検出電極80

18 0間に発生する起電力（酸素濃淡電池起電力）をモニタしながら、検出電極80と前記基準電極72以外の電極（内側ポンプ電極62、外側ポンプ電極64、あるいは別に設けた排気ガス側の素子表面の電極）間でポンプ電流I_{p2}を流す方式が採用される。

【0109】いずれの構成においても、要は、測定すべきポンプ電流I_{p2}が流れるポンプセルの電子伝導率を、測定すべきガス成分が分解して発生したイオン電流に比べて無視できる程度に小さくすればよい。

【0110】特に、測定用ポンプセル82のインピーダンスが一定になるようにヒータ94を制御する場合においては、ポンプ電流I_{p2}が流れる検出電極80と基準電極72以外の電極（内側ポンプ電極62、外側ポンプ電極64、あるいは別に設けた排気ガス側の素子表面の電極）間のインピーダンスを測定し、その測定結果に基づいてヒータ94を制御するように制御系を構成すればよい。

【0111】この測定用ポンプセル82のインピーダンスを一定に制御する方式による効果の方が、上述したヒータパターンの形状改善や検出電極80の面積の縮小化による効果よりも極めて大きいというメリットがある。

【0112】このように、本実施の形態に係るガスセンサ50によれば、測定用ポンプセル82の電子伝導の抵抗率を抵抗値換算で1MΩ以上に設定しているため、測定用ポンプセル82の電子伝導を抑えることができ、これによって、オフセット値を小さくすることができ、N₀xの低濃度測定に極めて有用となる。

【0113】上述したように、本実施の形態に係るガスセンサ50では、測定用ポンプセル82の電子伝導率を抵抗値換算で1MΩ以上にしたが、好ましくは2MΩ以上、更に好ましくは4MΩ以上とするのがよい。但し、測定用ポンプセル82のインピーダンスを制御する方式の場合には、測定用ポンプセル82の電子伝導の抵抗率が抵抗値換算で1000kΩ以上でも十分に効果がある。

【0114】測定用ポンプセル82の電子伝導を下げるために、測定用ポンプセル82の近傍の温度を下げたり、検出電極80の面積を縮小すると、測定用ポンプセル82のポンプ能力が低下するが、該ポンプ能力の限界値に対して、2倍程度の値に設定しておけばよい。

【0115】例えば、最大1000ppmの濃度を測定したい場合には、2000ppmのガス濃度で、測定用ポンプセル82の近傍の温度を徐々に下げ、感度低下が起これり始めた温度を限界温度／限界面積で設定すれば、1000ppmの測定に対して十分に余裕のあるポンプを設計することができる。

【0116】ガスセンサ50の温度制御をするに当たっては、測定用ポンプセル82の温度をモニタして、ヒータ94の制御を行うのが好ましい。排気ガス温度が変化しても、電子伝導率が一定に制御されるため、オフセット値が一定に制御されるからである。この場合、交流を

印加して測定用ポンプセル82の交流インピーダンスを測定してもよいし、限流の起こらない小さい電圧を間欠的に測定用ポンプセル82に印加して、直流インピーダンスを測定してもよい。また、測定用ポンプセル82の近傍に別の温度測定手段を設けてもよい。

【0117】この実施の形態に係るガスセンサ50では、測定すべき所定ガス成分としてNOxを対象としたが、被測定ガス中に存在する酸素の影響を受けるNOx以外の結合酸素含有ガス成分、例えばH₂OやCO₂等の測定にも有効に適用することができる。

【0118】例えばCO₂やH₂Oを電気分解して発生したO₂を酸素ポンプで汲み出す構成のガスセンサや、H₂Oを電気分解することによって発生したH₂をプロトンイオン伝導性固体電解質を用いてポンピング処理するガスセンサにも適用させることができる。

【0119】なお、この発明に係るガスセンサは、上述の実施の形態に限らず、この発明の要旨を逸脱することなく、種々の構成を探り得ることはもちろんである。

【0120】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係るガスセンサにすれば、NOxの還元を引き起こすことなく、オフセット値を測定に支障がない程度まで小さくでき、所定ガス成分の測定精度の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施の形態に係るガスセンサの構成を示す平面図である。

【図2】図1におけるA-A線上的断面図である。

【図3】図3Aはヒータのパターンを改善する前の形状を示す平面図であり、図3Bはヒータのパターンを改善した後の形状を示す平面図である。

【図4】ヒータパターンの改善前と改善後におけるセンサ素子の温度分布を示す特性図である。

【図5】本実施の形態に係るガスセンサにおけるガス温度の変化に対するオフセット値の変動を示す特性図である。

【図6】本実施の形態に係るガスセンサに設けられるヒータ制御系をセンサ素子と共に示す構成図である。*

*【図7】前記ヒータ制御系におけるインピーダンス検出回路を示す構成図である。

【図8】前記ヒータ制御系の構成を示す回路図である。

【図9】提案例に係るガスセンサを示す構成図である。

【図10】他の提案例に係るガスセンサを示す構成図である。

【図11】第1空所の酸素濃度を0.1 ppmに制御した場合におけるNO濃度の変化に対するポンプ電流の変化を示す特性図である。

10 【図12】提案例に係るガスセンサにおけるガス温度の変化に対するオフセット値の変動を示す特性図である。

【符号の説明】

50a…第1の基板層 50b…第2の基板層

50c…第1のスペーサ層 50d…第1の固体電解質層

50e…第2のスペーサ層 50f…第2の固体電解質層

52…基準ガス導入空間 54…第1の拡散律部

20 散布律部 56…第2の拡散律部

60…第2室 62…内側ポンプ電極

64…外側ポンプ電極 66…主ポンプセル

68…可変電源 70…測定電極

72…基準電極 74…制御用酸素分圧測定セル

80…検出電極 82…測定用ポンプセル

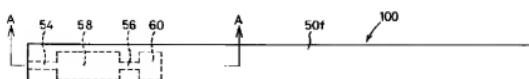
30 88…補助ポンプ電極 90…補助ポンプセル

94…ヒータ 100…センサ素子

102…インピーダンス検出回路 104…ヒータ制御回路

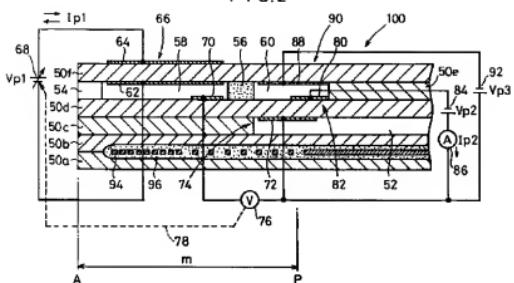
【図1】

FIG.1



【図2】

FIG.2



【図3】

FIG.3A

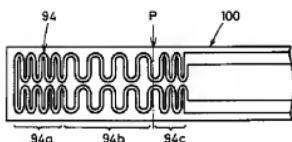
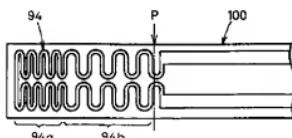
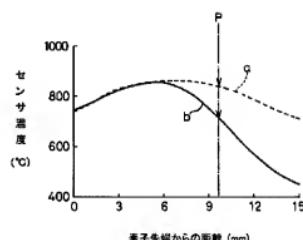


FIG.3B



【図4】

FIG.4

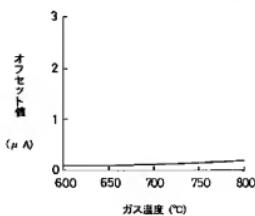


センサ温度 (°C)

素子先端からの距離 (mm)

【図5】

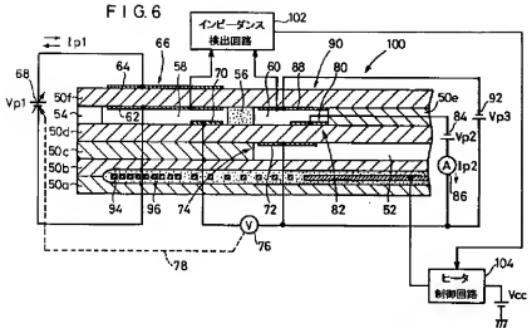
FIG.5

オフセット値
(μA)

ガス温度 (°C)

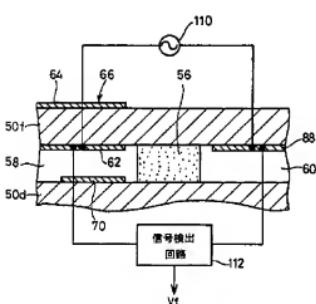
【図6】

FIG. 6



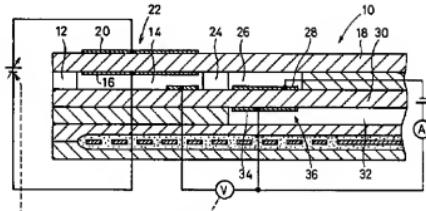
【图7】

FIG. 7



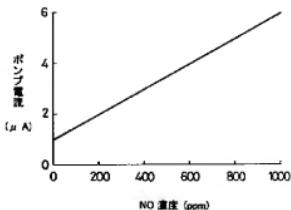
【图9】

FIG. 9



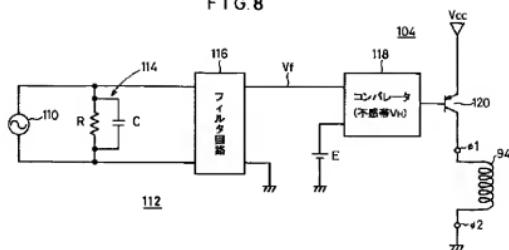
【図1-1】

FIG. 11



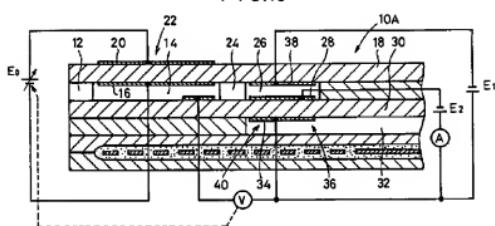
【図8】

FIG. 8



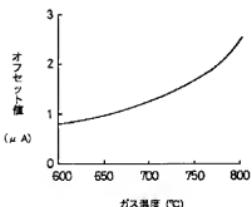
【図10】

FIG. 10



【図12】

FIG. 12



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第1区分

【発行日】平成15年5月21日(2003.5.21)

【公開番号】特開平10-318979

【公開日】平成10年12月4日(1998.12.4)

【年通号】公開特許公報10-3190

【出願番号】特願平9-130153

【国際特許分類第7版】

G01N 27/416

27/41

27/419

【FI】

G01N 27/46 331

325 N

327 E

【手続補正書】

【提出日】平成15年2月17日(2003.2.17)

【手続補正】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】外部空間に接する固体電解質にて区画形成された処理空間に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記処理空間における酸素分圧を測定対象である所定ガス成分が分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる被測定ガス成分を触媒作用及び/又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する測定用ポンプ手段とを具備し、前記測定用ポンプ手段のポンピング処理によって該測定用ポンプ手段に流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記被測定ガス成分を測定するガスセンサにおいて、

前記測定用ポンプ手段の電子伝導の抵抗率を抵抗値換算で1MΩ以上とすることを特徴とするガスセンサ。

【請求項2】請求項1記載のガスセンサにおいて、前記所定ガス成分がNO₂であり、前記被測定ガス成分がNO_xであることを特徴とするガスセンサ。

【請求項3】請求項1又は2記載のガスセンサにおいて、

前記測定用ポンプ手段の電子伝導の抵抗率が抵抗値換算で2MΩ以上であることを特徴とするガスセンサ。

【請求項4】請求項3記載のガスセンサにおいて、前記測定用ポンプ手段の電子伝導の抵抗率が抵抗値換算

で4MΩ以上であることを特徴とするガスセンサ。

【請求項5】請求項1~4のいずれか1項に記載のガスセンサにおいて、

固体電解質と該固体電解質に接して形成された内側補助ポンプ電極と外側補助ポンプ電極とを有し、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素を、前記主ポンプ手段側に汲み出す補助ポンプ手段が設けられていることを特徴とするガスセンサ。

【請求項6】請求項1~5のいずれか1項に記載のガスセンサにおいて、

少なくとも前記主ポンプ手段と測定用ポンプ手段を所定の温度に加熱するヒータと、

前記測定用ポンプ手段の近傍の温度が一定になるようにヒータの電力を制御するヒータ制御手段を有することを特徴とするガスセンサ。

【請求項7】外部空間に接する固体電解質にて区画形成された処理空間に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記処理空間における酸素分圧を測定対象である所定ガス成分が分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、

前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる被測定ガス成分を触媒作用及び/又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する測定用ポンプ手段とを具備し、

前記測定用ポンプ手段のポンピング処理によって該測定用ポンプ手段に流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記被測定ガス成分を測定するガスセンサにおいて、

少なくとも前記主ポンプ手段と測定用ポンプ手段を所定の温度に加熱するヒータと、前記測定用ポンプ手段のインピーダンスが一定になるようにヒータの電力を制御するヒータ制御手段とを有し、

前記測定用ポンプ手段の電子伝導の抵抗率が所定値以上であることを特徴とするガスセンサ。

【請求項8】請求項7記載のガスセンサにおいて、前記測定用ポンプ手段の電子伝導の抵抗率が抵抗値換算で100kΩ以上であることを特徴とするガスセンサ。

【請求項9】請求項7又は8記載のガスセンサにおいて、

固体電解質と該固体電解質に接して形成された内側補助ポンプ電極と外側補助ポンプ電極とを有し、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素を、前記主ポンプ手段側に汲み出す補助ポンプ手段が設けられていることを特徴とするガスセンサ。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】

【課題を解決するための手段】本発明に係るガスセンサは、外部空間に接する固体電解質にて区画形成された処理空間に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記処理空間における酸素分圧を測定対象である所定ガス成分が分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる被測定ガス成分を触媒作用及び／又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する測定用ポンプ手段とを具備し、前記測定用ポンプ手段のポンピング処理によって該測定用ポンプ手段に流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記被測定ガス成分を測定するガスセンサにおいて、前記測定用ポンプ手段の電子伝導の抵抗率を抵抗値換算で1MΩ以上とする。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】これにより、まず、外部空間から導入された被測定ガスのうち、酸素が主ポンプ手段によってポンピング処理され、該酸素は所定濃度に調整される。前記主ポンプ手段にて酸素の濃度が調整された被測定ガスは、次の検出用ポンプ手段に導かれる。検出用ポンプ手段は、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる被測定ガス成分を触媒作用及び／又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する。前記検出用ポンプ手段によりポンピング処理される酸素の量に応じて該検出用ポンプ手段に生じるポンプ電流に基づいて、酸素量に応じた被測定ガス成分が測定される。被測定ガス成分として

は例えばNOxが挙げられる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】この被測定ガス成分の測定においては、固体電解質に電圧を印加すると、酸素イオンの移動により電流が流れ、これがポンプ電流として測定される。このとき、測定用ポンプ手段が高温になると、固体電解質を流れる電流は酸素イオンのみならず、極めて微量ではあるが、電子伝導が起こり、これがオフセット値として現れてくる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】しかし、本発明では測定用ポンプ手段の電子伝導の抵抗率を抵抗値換算で1MΩ以上に設定しているため、測定用ポンプ手段の電子伝導を抑えることができる、これによって、オフセット値を小さくすることができます、被測定ガス成分の低濃度測定に極めて有用となる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】また、前記構成において、少なくとも前記主ポンプ手段と測定用ポンプ手段を所定の温度に加熱するヒータと、前記測定用ポンプ手段の近傍の温度が一定になるようにヒータの電力を制御するヒータ制御手段を設けるようにしてもよい。この場合、被測定ガスの温度が変化しても、測定用ポンプ手段の電子伝導率を一定に制御しやすく、被測定ガス成分の低濃度測定において有利となる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】次に、本発明に係るガスセンサにおいては、外部空間に接する固体電解質にて区画形成された処理空間に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記処理空間における酸素分圧を測定対象である所定ガス成分が分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる被測定ガス成分を触媒作用及び／又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング

処理する測定用ポンプ手段とを具備し、前記測定用ポンプ手段のポンピング処理によって該測定用ポンプ手段に流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記被測定ガス成分を測定するガスセンサにおいて、少なくとも前記主ポンプ手段と測定用ポンプ手段を所定の温度に加熱するヒータと、前記測定用ポンプ手段のインピーダンスが一定になるようにヒータの電力を制御するヒータ制御手段とを設け、前記測定用ポンプ手段の電子伝導の抵抗率を所定値以上に設定して構成する。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0094

【補正方法】変更

【補正内容】

【0094】前記交流発生回路110にて発生する交流成分の周波数帯域としては、例えば300Hz～100

kHz程度の範囲に設定されることが望ましく、1kHz～10kHzが最適である。また、前記交流成分の電圧としては、各電極が機能に支障のないレベル、例えば500mV以下に設定されることが望ましく、100～300mV程度が最適である。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0115

【補正方法】変更

【補正内容】

【0115】例えば、最大1000ppmの濃度を測定したい場合には、2000ppmのガス濃度で、測定用ポンプセル82の近傍の温度を徐々に下げ、感度低下が起り始めた温度を限界温度／限界面積と設定すれば、1000ppmの測定に対して十分に余裕のあるポンプを設計することができる。